Ueber kolloide Zinnsäuren wechselnden Alkaligehaltes.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Erich Heinz
aus Alexanderhütte.

Göttingen 1914
Druck der Dieterich'schen Univ.-Buchdruckerei
(W. Fr. Kaestner).

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für anorg. Chemie der Universität Göttingen auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. R. Zsigmondy ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich nicht versäumen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Zsigmondy für das rege Interesse, welches er meiner Arbeit entgegenbrachte und für die liebenswürdigen Ratschläge, die er mir erteilte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Es ist bekannt, daß die Hydrosole mancher kolloiden Oxyde mit steigendem Gehalt an Peptisationsmittel beständiger und elektrolytähnlicher werden. So zeichnet sich das nach Arthur Müller[1]) hergestellte kolloide Aluminiumoxyd durch bedeutend größere Beständigkeit gegenüber dem gutdialysierten Grahamschen Oxyd aus.

Duclaux[2]) hat am kolloiden Eisenoxyd diesen Einfluß des steigenden Gehaltes an Peptisationsmittel untersucht und gezeigt, daß dasselbe umso höheren osmotischen Druck, umso größere Leitfähigkeit und Elektrolytbeständigkeit aufweist, je größer das Verhältnis $FeCl_3 : Fe_2O_3$ wird.

Es war nun von großem Interesse, auch bei kolloider Zinnsäure den Einfluß des steigenden Gehaltes an Peptisationsmittel, in unserem Falle Kaliumhydroxyd, zu untersuchen. Die vorliegende Arbeit soll einen ersten Schritt in dieser Richtung bedeuten.

Die Zinnsäure wurde zunächst mit Normalkalilauge in verschiedenen Verhältnissen peptisiert und dann das

---

1) Koll. Zeitschr. 2. Suppl. I, VI—VIII (1907). Zeitschr. f. anorg. Chem. 57. 312. (1908).

2) Journ. de Chim. Phys. 7, 405—446 (1909).

Verhalten der dadurch gewonnenen Hydrosole beim Eintrocknen, bei der Ultrafiltration, der Ultramikroskopie, der Fällung durch Elektrolyte studiert. Ferner wurde noch die Schutzwirkung der Sole gegen die Koagulation des Goldes untersucht. Zum Schluß sind noch Überführungszahlen, elektrische Leitfähigkeit, osmotischer Druck, Viskosität und Oberflächenspannung geprüft worden.

I. Herstellung der Versuchslösungen.

Als Ausgangsmaterial diente Zinntetrachlorid. Je 2 gr wurden mit 3 Liter Wasser gemischt[1]). Nach längerem Stehen an mäßig warmem Orte schied sich die voluminöse Zinnsäure ab. Nach einigen Tagen wurde die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit abgehebert und die Zinnsäure bis zum Verschwinden der Chlorreaktion durch Dekantieren mit Wasser gewaschen. Um die Zinnsäuresuspension frei von Kohlendioxyd zu erhalten, wurde ca. 2 Tage lang kohlensäurefreie Luft hindurchgeleitet. Dann wurde der Gehalt der Suspension an Zinnsäure bestimmt durch Eintrocknen und Glühen von je 10 ccm. Drei ausgeführte Analysen ergaben: 0,0594 gr; 0,0590 gr und 0,0590 gr, im Mittel also 0,0591 gr Zinndioxyd pro 10 ccm Suspension.

Die Zinnsäuresuspension wurde nun mit Normalnatronlauge und dann mit Normalkalilauge peptisiert und zwar in folgenden Verhältnissen:

---

1) Zsigmondy, Liebigs Annalen der Chemie Bd. 301, 1898, pag. 370.

1) 200 Mol. SnO_2: 1 Mol. Na_2O resp. K_2O.
2) 100 „ SnO_2: 1 „ „ „ „
3) 50 „ SnO_2: 1 „ „ „ „
4) 25 „ SnO_2: 1 „ „ „ „
5) 10 „ SnO_2: 1 „ „ „ „
6) 2 „ SnO_2: 1 „ „ „ „

Die Peptisationen wurden in einem Jenaer Kolben unter Anwendung eines Rückflußkühlers vorgenommen, um ein zu starkes Einkochen der Flüssigkeit zu vermeiden. Die erhaltenen Hydrosole mögen der Kürze halber als Sol 200 (d. h. 200 Mol. SnO_2 : 1 Mol. Alkali), Sol 100, Sol 50, 25, 10 und 2 bezeichnet werden.

Sol 200 war durch Peptisation mit Normalnatronlauge überhaupt nicht zu erhalten, auch Sol 100 war nur zum Teil peptisiert, und trotz mehrstündigen Kochens blieb noch ein ungelöster Rückstand. Sol 50 blieb trüb, ein Rückstand war nicht mehr vorhanden. Sol 25 war ganz leicht getrübt, die beiden übrigen Hydrosole 10 und 2 waren vollkommen klar.

Anders verhielt sich die Zinnsäure der Normalkalilauge gegenüber. Sol 200 wurde hier als eine trübe Flüssigkeit, die jedoch keinen ungelösten Rückstand mehr enthielt, nach etwa 5 stündigem Kochen erhalten, Sol 100 entstand schon nach 50 minutenlangem Erhitzen als eine opalisierende, aber vollkommen durchsichtige Flüssigkeit, Sol 50 war noch etwas getrübt, die übrigen Hydrosole waren wasserklar und wurden in entsprechend kürzerer Zeit erhalten. Kalilauge wirkt demnach besser peptisierend auf Zinnsäure als Natronlauge.

Die Trübung der Hydrosole 200, 100 und 50 ist auf das Vorhandensein gröberer Teilchen zurückzuführen,

wie die im folgenden beschriebene Ultrafiltration und die ultramikroskopischen Untersuchungen ergaben.

II. Ultramikroskopische Untersuchungen.

Die Hydrosole wurden zunächst auf einen Gehalt von 0,5 % SnO_2 gebracht. Es wurden sowohl die ursprünglichen Sole als auch deren Verdünnungen mit Wasser in den Verhältnissen 1 : 10 und 1 : 100 im Ultraapparat untersucht.

1. Sol 200: Das unverdünnte Sol 200 zeigte einen sehr hellen, diffusen Lichtkegel und zahllose hellere Submikronen, welche beim Drehen des Nicolschen Prismas verschwanden. Die stark funkelnden Teilchen bestehen wahrscheinlich teilweise aus Gelstückchen.

Die Verdünnung 1 : 10 des Sols 200 ließ einen diffusen, linear polarisierten Lichtkegel erkennen. Auch hier wurde noch eine beträchtliche Anzahl von Submikronen konstatiert. Vereinzelte Submikronen leuchteten sehr hell.

Bei der Verdünnung 1 : 100 war der Lichtkegel bereits recht blaß und die Zahl der funkelnden, ziemlich lichtschwachen Teilchen ganz gering.

2. Sol 100: Beim unverdünnten Sol 100 traten ebenfalls ein diffuser Lichtkegel und sehr zahlreiche funkelnde Submikronen neben anderen Teilchen von verschiedener Helligkeit auf.

Das im Verhältnis 1 : 10 verdünnte Sol 100 war dem unverdünnten ähnlich, jedoch war der Lichtkegel schwächer und auch die Zahl der funkelnden Submi-

kronen eine geringere. Beim Drehen des Nicolschen Prismas verschwanden die letzteren.

Die Verdünnung 1 : 100 ließ einen sehr schwachen homogenen Lichtkegel mit vereinzelten Submikronen erkennen.

3. Sol 50: Bei dem unverdünnten Sol 50 war ebenfalls ein heller, diffuser, stark polarisierter, homogener Lichtkegel nachweisbar. Vereinzelte Submikronen waren zu sehen, zum Teil bestanden sie wohl aus Fremdstoffen wie Staubteilchen.

Die Verdünnung 1 : 10 dieses Hydrosols zeigte auch noch einen schwachen, homogenen, linear polarisierten Lichtkegel; bei der Verdünnung 1 : 100 war dieser noch viel schwächer.

4. Sol 25: Dieses Sol bot ein ähnliches Bild wie das im Verhältnis 1 : 100 verdünnte Sol 50, nur war der Lichtkegel etwas deutlicher.

5. Sol 10: zeigte noch einen äußerst schwachen Lichtkegel und sehr wenig Submikronen.

6. Sol 2: ließ einen Lichtkegel kaum mehr erkennen.

III. Die Ultrafiltration der Hydrosole.

Wie Malfitano[1]), J. Duclaux[2]) und Bechhold[3]) gezeigt haben, lassen sich Kolloide durch Kollodiumhäute und andere Membranen ultrafiltrieren. Es war nun von Interesse, zu untersuchen, wie sich die von mir hergestellten Zinnsäurehydrosole bei der Ultrafil-

1) C. r. 139, 1221 [1904].

2) C. r. 140, 1468 u. 1544 [1905]; Journ. de chim. phys. 7, 430 [1909].

3) Ph. Ch. 60, 257 [1907]; 64, 328 [1908].

tration verhielten. Die Versuchsanordnung ist von Zsigmondy, Wilke-Dörfurt und v. Galecki[1]) angegeben worden.

Von jedem Sol wurden 200 ccm der Ultrafiltration unterworfen und in den Filtraten der Gehalt an Zinnsäure sowie der Alkalititer bestimmt. Die Resultate sind in der Tabelle am Schluß dieses Kapitels zusammengestellt.

Alle Sole, auch die trüben, ergaben vollkommen wasserklare Ultrafiltrate. Ein Teil der letzteren wurde in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft. Die Ultrafiltrate der Sole 200 und 100 hinterließen keinen wägbaren Rückstand, waren also praktisch vollkommen frei von Zinndioxyd und Alkali, wie auch die Analysen des anderen Teiles derselben 2 Ultrafiltrate ergaben.

Das Filtrat von Sol 50 ergab allerdings einen Glührückstand, dessen Gewicht 0,006 g betrug. Es lag die Vermutung nahe, daß er lediglich aus Verunreinigungen bestand, besonders aus Kieselsäure, welche von den zur Aufbewahrung der Versuchslösungen verwendeten Glasgefäßen herrührte. Dieser Rückstand wurde daher mit konzentrierter Schwefelsäure und Flußsäure abgeraucht, geglüht und wieder gewogen. Es zeigte sich, daß nunmehr der Rückstand verschwunden war, also lediglich aus Kieselsäure bestand. Das Ultrafiltrat des Sols 50 war daher gleich denen der Hydrosole 200 und 100 frei von Zinnsäure und Alkali.

Anders als die eben behandelten trüben Hydrosole verhielten sich die drei klaren, 25, 10 und 2. Bei

1) Ber. d. Deut. Chem. Ges. 45, 579 [1912].

ihnen waren im Ultrafiltrat Zinnsäure und Alkali vorhanden und zwar in wachsender Menge mit steigendem Alkaligehalt des Sols.

So hinterließ Sol 10 auf der Kollodiummembran nur einen äußerst geringen Rückstand, während Sol 2 glatt durchs Filter ging und nicht die geringste Spur eines Rückstandes hinterließ. Ich prüfte die beiden zur Filtration der Sole 10 und 2 verwendeten Kollodiummembranen auf ihre Dichtigkeit, indem ich durch sie hochrote kolloidale Goldlösung filtrierte. Das Filtrat dieser Goldlösung war vollkommen farblos, ein Beweis, daß die Kollodiumfilter ihre Aufgabe richtig erfüllt hatten.

Es erübrigt nun noch, einige Bemerkungen über die bei der Ultrafiltration erhaltenen Rückstände zu machen.

Die Filterrückstände der Hydrosole 200 und 100 waren dicke, opalisierende Gallerten, der des Sols 50 bildete eine durchsichtige, klebrige, kaum merklich getrübte Gallerte. Sol 25 hinterließ eine klare, vollkommen durchsichtige Gallerte, Sol 10 ergab nur einen ganz minimalen Ultrarückstand, wie bereits oben erwähnt, welcher aus einer dünnen gallertigen Masse bestand. Im frischen Zustande lösten sich alle Ultrarückstände in Wasser wieder zu dem betreffenden ursprünglichen trüben oder klaren Hydrosol. Von jedem Rückstande wurde ein Teil über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Unter dem Mikroskop erwiesen sie sich dann als glasige Massen und zerfielen beim Zusammenbringen mit Wasser wie die Trocken-Rückstände der Sole selbst heftig unter Aufbrausen, ohne sich indessen im Wasser zu lösen.

Tabelle zur Ultrafiltration.

Sol	SnO_2-Gehalt im Sol	Alkalititer im Sol pro 100 ccm a) berechnet	b) gefunden	SnO_2-Gehalt des Ultrafiltrates	Alkalititer d. Ultrafiltrats pro 100 ccm
200	0,5 %	0,033 ccm 1/1 n KOH;	0,032 ccm 1/1 n KOH	—	—
100	0,5 %	0,066 „ „ „ „	0,064 „ „ „ „	—	—
50	0,5 %	0,130 „ „ „ „	0,130 „ „ „ „	—	—
25	0,5 %	0,26 „ „ „ „	0,26 „ „ „ „	0,0012 %	0,052 ccm 1/1 n KOH
10	0,5 %	0,66 „ „ „ „	0,65 „ „ „ „	0,4580 %	0,650 „ „ „ „
2	0,5 %	3,31 „ „ „ „	3,40 „ „ „ „	0,5000 %	3,400 „ „ „ „

In der vorhergehenden Tabelle wurde übersichtlich der Gehalt der Hydrosole an Zinnsäure und außerdem der berechnete und der durch Titrieren mit 1/10 n oder 1/100 n HCl gefundene Alkalititer angegeben.

Zum Schluß wurden noch Zinnsäuregehalt und Alkalititer der Ultrafiltrate aufgeführt.

IV. Veränderung der Zinnsäure im Laufe der Zeit.

Schon seit langem sind zwei Modifikationen der Zinnsäure bekannt, welche man als a- und b-Zinnsäure bezeichnet. Beide weisen, wie die analytische Chemie lehrt, deutlich voneinander verschiedene Reaktionen auf.

Daß die a-Zinnsäure in längeren Zeiträumen allmählich in die b-Säure übergeht, ist bereits von älteren Forschern erkannt worden.

Nach Frémy[1]) geht a-Zinnsäure beim Trocknen des Zinnsäurehydrates bei gewöhnlicher Temperatur in die b-Säure über. Dieselbe Erscheinung erkannte auch Barfoed[2]). Er zeigte ferner, daß schon ein Verweilen der Zinnsäure unter Wasser genügt, um sie in die b-Modifikation überzuführen. Musculus[3]) stellte die a-Zinnsäure durch Fällung von Zinntetrachlorid mit Ammoniak dar und fand, daß sie sich sogleich nach der Bereitung in konzentrierter Salzsäure, Salpetersäure und Kalilauge löste. Aber schon nach mehreren Stunden war eine unter Wasser aufbewahrte Probe des Hydrates in Salpetersäure nicht mehr löslich. Nach einigen Tagen war auch die Löslichkeit in Salzsäure verloren gegangen,

1) J. 1847/48; J. pr. 45. 200; A. ch. [3.] 23. 293.
2) J. 1867, 270; J. pr. 101. 368.
3) J. 1867, 270. C. r. 65. 901.

nicht aber in Kalilauge. Nach H. Rose[1]) hatte eine Zinntetrachloridlösung, welche 6 Jahre hindurch stehen geblieben war, die Eigenschaften einer Lösung von b-Oxyd angenommen, während nach 2 Jahren noch keine Veränderung eingetreten war. Derselbe Forscher beobachtete (l. c.), daß eine mit Kalilauge versetzte Zinntetrachloridlösung nach einiger Zeit die Reaktionen der b-Zinnsäure aufwies.

Nach Löwenthal[2]) wird Kaliumferrocyanid durch Zinnsäure gefällt; je höher das Alter der verwendeten Zinntetrachloridlösung ist, desto mehr Zinntetrachlorid ist zur Ausfällung des Kaliumferrocyanids nötig.

Die von mir dargestellten Zinnsäuresuspensionen gehören nach Zsigmondy[3]) jedenfalls zu den Übergängen, welche zwischen der a- und der b-Zinnsäure bestehen und nähern sich mit zunehmendem Alter der b-Zinnsäure.

So erklärt sich auch die Erscheinung, daß ganz frisch bereitete Zinnsäure viel leichter peptisierbar ist als eine durch längere Aufbewahrung gealterte Suspension.

Bei frisch bereiteter Zinnsäure entstanden bei Zusatz der Kalilauge schon in der Kälte die klaren Hydrosole 2, 10 und 25, bei 6 Monate alter Zinnsäure waren erst beim Kochen klare Hydrosole zu erhalten. Sol 50 bildete sich nach 25 Minuten bei frischbereiteter Zinnsäure, Sol 100 nach 50 Minuten, Sol 200 nach 5 Stunden. Die ältere Zinnsäure ließ sich im Gegensatz dazu erst

1) J. 1847/48. 439; P.A. 75. 1; J. pr. 45. 76.
2) J. pr. Ch. 1859. 77. 321.
3) Liebigs Annalen 1898. 301, 371, 372.

nach 70 Minuten zu Sol 50, nach 3 Stunden zu Sol 100 und nach 8 Stunden zu Sol 200 peptisieren.

Die analytische Chemie lehrt eine Reihe von Reaktionen zur Unterscheidung der a- und der b-Zinnsäure. In nachstehender Tabelle habe ich der Übersicht halber die Reaktionen, welche Treadwell in seinem „Kurzen Lehrbuch der analytischen Chemie 1906 Bd. I p. 212 ff." angibt, zusammengestellt:

a-Zinnsäure.	b-Zinnsäure.
I. In HCl, HNO_3, H_2SO_4 leicht löslich. Beim Kochen der verdünnten sauren Lösungen fällt Zinnsäure aus, die sich in verdünnten Säuren in der Kälte wieder löst.	I. In Mineralsäuren unlöslich. Mit konzentrierter HCl bildet sich ein in HCl unlösliches, dagegen in H_2O leicht lösliches „Chlorid", das „b-Stannichlorid oder Stannylchlorid".
II. Kalilauge löst a-Zinnsäure.	II. Wenn KOH im konzentrierten Zustande angewandt wird, dann löst sie b-Säure nicht. Sie bildet dann vielmehr mit der b-Säure b-Stannat, das sich in H_2O und in verdünnter KHO leicht löst.
III. K_2CO_3 löst a-Säure vollständig.	III. K_2CO_3 löst b-Säure nicht.
IV. K_2SO_4 und Na_2SO_4 erzeugen in a-Stannisalzlösungen in der Kälte keine Fällung, in der Hitze aber fällt alle Zinnsäure aus.	IV. K_2SO_4 und Na_2SO_4 fällen in der Kälte aus b-Stannichloridlösungen weißes Stannylsulfat, das beim Waschen mit H_2O vollständig in b-Säure verwandelt wird.
V. NH_3 fällt aus a-Stannisalzlösungen Zinnsäure aus, Weinsäure verhindert jedoch diese Fällung.	V. NH_3 fällt b-Säure auch bei Gegenwart von Weinsäure.

Nach Mecklenburg[1]) und nach Zsigmondy[2])

1) Zeitschr. f. anorg. Ch. 1909. 64. 368—374.
2) Kolloidchemie 1912. 169 und 170.

handelt es sich bei den von Treadwell angeführten b-Stannaten und b-Chloriden jedoch nicht um wohl definierte Verbindungen, sondern um Kolloide. Nach Löwenthal[1]) ist Zinnchlorür ein empfindliches Reagenz auf b-Zinnsäure. Es erzeugt damit Gelbfärbung. Mecklenburg[2]) ist jedoch der Ansicht, daß sichere experimentelle Beweise hierfür fehlen. Nach seiner Meinung ist Zinnchlorür überhaupt nur ein Reagenz auf kolloide Zinnsäure.

Um die Veränderlichkeit meiner Zinnsäure mit dem Alter festzustellen, wurden eine frischbereitete, eine 4 Monate und eine 6 Monate alte Zinnsäuresuspension auf ihr Verhalten gegen verschiedene der vorstehend erwähnten Reagenzien geprüft. Es wurden annähernd gleiche Mengen der Suspension und der Reagenzien verwendet, um möglichst die gleichen Konzentrationen zu erhalten. Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht der erhaltenen Resultate. Die Buchstaben a und b bedeuten, daß die betreffenden Suspensionen in dem gegebenen Falle die Reaktionen der a- bezw. b-Säure aufwiesen.

Verhalten gegen	6 Monate alte Zinnsäure	4 Monate alte Zinnsäure	Frisch bereitete Zinnsäure
I. HCl	b	a	a
II. HNO_3	b	b	b
III. KOH	a	a	a
IV. K_2CO_3	b	a	a
V. $SnCl_2$	b	b	b

1) J. 1859. 198; J. pr. 77. 321.
2) Zeitschr. f. anorg. Ch. 1912. 238.

Die qualitative Prüfung mit den angegebenen Reagenzien zeigte, daß zwischen der frisch bereiteten und der 4 Monate alten Zimsäure keinerlei Unterschied bestand, wohl aber hatte sich die 6 Monate alte Säure beträchtlich der b-Säure genähert.

Auch bei einem Sol 200 wurde eine Alterungserscheinung festgestellt. Es war im Laufe von etwa 4 Monaten zum Teil ausgeflockt. Sonst wurden derartige Erscheinungen nicht beobachtet, da die Versuchslösungen meistens kurze Zeit nach der Herstellung verbraucht wurden. Zimsäuregel, dem durch Filtrieren die Hauptmenge des H_2O entzogen, das aber beständig feucht erhalten wurde, ließ sich nach dem Wiederaufschlämmen mit H_2O nicht mehr peptisieren.

V. Verhalten der Hydrosole beim Eintrocknen.

Das Verhalten der Hydrosole beim Eintrocknen kann zu einer vorläufigen Charakterisierung derselben verwendet werden[1]). Derartige Untersuchungen sind auch für die Systematik der Kolloide von Wichtigkeit.

Je 30 ccm der Hydrosole wurden in einem Jenaer Kölbchen bei Luftabschluß unter Verwendung eines Liebigschen Kühlers über kleiner Flamme verdampft und geprüft, bei welcher Konzentration sich eine Gallerte bildete. Weiterhin wurden die Löslichkeit dieser Gallerten und schließlich das Verhalten der durch Trocknen der Gallerten im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen Rückstände gegen Wasser und Chlorwasserstoffsäure untersucht. Nach ihrem Verhalten beim Eintrocknen sind die vorliegenden Kolloide trotz der

1) Zsigmondy, Kolloidchem. 1912. 2, 3, 8.

Nichtflüchtigkeit des zur Peptisation verwendeten Alkalis irreversibele Kolloide. Bemerkenswert ist, daß sich die Gallerten, welche sich während des Eintrocknens der Hydrosole bildeten, wieder in Wasser lösen, ohne daß die Hinzufügung eines Peptisationsmittels erforderlich ist. Es ist dies darauf zurückzuführen, daß das Peptisationsmittel weder flüchtig ist, noch sonst verbraucht wurde.

Die Gallertbildung vollzog sich mit Ausnahme des Sols 2 bei allen Lösungen unter denselben Begleiterscheinungen: Nachdem der größte Teil der Flüssigkeitsmenge verdampft war, konnte man starkes Aufschäumen und beträchtliche Blasenentwicklung bemerken, dann erfolgte rasch die Bildung der Gallerten. Diese stellten bei den Hydrosolen 200, 100 und 50 ziemlich dicke, klebrige, durchscheinende, leichtgetrübte Massen dar, bei den Lösungen mit einem höheren Gehalt an Peptisationsmittel wurden sie immer dünner. Sol 2 hinterließ überhaupt keine Gallerte mehr, sondern eine weiße, breiige, kleisterartige Masse, welche unter dem Mikroskop kleine, zum Teil irisierende Flitterchen erkennen ließ [1]). Sämtliche Gallerten und der Trockenrückstand des Sols 2 waren in Wasser löslich. Der Gehalt der Gallerten an SnO_2 ist aus nachstehender Tabelle zu ersehen.

1) Flitterchen fanden sich allerdings auch in den anderen Gallerten und sind wohl auf vollständiges Eintrocknen der an der Kolbenwandung haftenden Zinnsäure zurückzuführen.

Hydrosol	Peptisationsmittel	Gehalt an SnO_2
200	KOH	7,44 % SnO_2
100	„	8,61 „ „
50	„	9,74 „ „
25	„	14,28 „ „
10	„	21,24 „ „
2	„	29,41 „ „
100	NaOH	11,20 „ „
50	„	9,67 „ „
25	„	17,34 „ „
10	„	16,40 „ „
2	„	3,63 „ „

Die über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Gallerten erschienen unter dem Mikroskop als glasige, durchsichtige, zerklüftete, schlackige, mitunter leicht grünlich gefärbte Massen, die sich sehr hart anfühlten und nur schwierig unter Knirschen zu zerreiben waren. Bei tropfenweiser Zugabe von Wasser zu den Trockenrückständen zersprangen diese unter ziemlich heftiger Gasentwicklung ganz plötzlich und explosionsartig oder auch langsamer in kleinere, scharfkantige Stücke. Diese boten beim Zerreiben unter Wasser immer noch einen nicht unerheblichen Widerstand, ließen sich jedoch nach einiger Zeit zu einem feinen mehligen Pulver zerdrücken.

In Wasser waren die Trockenrückstände sämtlicher Gallerten mit Ausnahme des Rückstandes von Sol 2 vollkommen unlöslich, in Salzsäure lösten sie sich ganz oder teilweise auf.

VI. Ausfällung der Zinnsäurehydrosole durch Zusatz von Elektrolyten.

Für einzelne kolloide Lösungen (Sulfide und einige Metallkolloide) gilt bekanntlich die Schulze-Hardysche Fällungsregel[1]). Nach dieser werden negative Kolloide nach Maßgabe der Wertigkeit der fällenden Kationen, positive nach Maßgabe der Wertigkeit der Anionen koaguliert und zwar derart, daß dreiwertige Ionen ein viel größeres Fällungsvermögen besitzen als zweiwertige, diese wieder ein größeres als einwertige.

Freundlich[2]) hat ferner gezeigt, daß bei der Koagulation der Sulfide und Metalle außerdem die Adsorbierbarkeit des Kations eine maßgebende Rolle spielt. So wirkt das stark adsorbierbare Strychninnitrat viel stärker fällend als Alkalinitrat. Für die erwähnte Fällungsregel findet man nach Freundlich (l. c.) eine Erklärung, wenn man annimmt, daß die fällenden Ionen annähernd gleich stark adsorbiert werden.

Andererseits hat Duclaux[3]) gezeigt, daß die erwähnte Regel keine allgemeine Gültigkeit hat, und daß bei Ferrihydroxyd und Ferrocyankupfer ganz andere und einfachere Gesetzmäßigkeiten gelten. Duclaux (l. c.) fand, daß ein gegebenes Volumen eines bestimmten Ferrihydroxyd-Sols zu seiner Koagulation aequivalente Mengen fällender Anionen benötigt, und daß diese aequivalent sind den im Eisenoxyd-Sol enthaltenen Chlor-

1) H. Schulze, J. f. pr. Ch. (2) 25, 431—452. (1882); 27, 320—32 (1883). Zeitschr. f. phys. Ch. 37, 385 (1906).

2) Zeitschr. f. phys. Ch. 73, 385—423 (1910).

3) J. d. Ch. Phys. 5, 29—56 (1907).

und Nitrationen. Eine Ausnahme bilden unter den untersuchten Anionen nur die der Chloride und Nitrate der Alkalimetalle.

In Anbetracht der Wichtigkeit, die diesem Gegenstand beigemessen wird, erschien es wünschenswert, eine ausgedehnte Untersuchung über die Elektrolytfällung mit den von mir behandelten Hydrosolen anzustellen.

Als Elektrolyte gelangten folgende zur Verwendung: Natriumchlorid, Natriumnitrat, Natriumsulfat, Natriumcitrat, Calciumchlorid, Bariumchlorid, Aluminiumchlorid, Aluminiumnitrat, Silbernitrat und Chlorwasserstoffsäure.

Bei den Hydrosolen 2, 10 und 25, also den drei klaren Lösungen, wurde die Menge Elektrolyt bestimmt, welche eben eine bleibende Trübung hervorrief, also den Beginn der Koagulation anzeigte. Die genaue Ermittelung dieses Punktes war bei den drei anderen Lösungen, den Hydrosolen 50, 100 und 200 unmöglich, da sie schon von Natur aus mehr oder minder stark getrübt waren. Daher wurde hier die Menge Elektrolyt festgestellt, welche das Sol innerhalb einer bestimmten Zeit, hier zwei Stunden, vollkommen ausflockte. Der Endpunkt der Ausfällung war leicht daran zu erkennen, daß sich die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit vollkommen klärte. Der Endpunkt der Fällung lag dem oben erwähnten Anfangspunkt sehr nahe, da in den meisten Fällen ein weiterer Zusatz von 0,1 ccm Elektrolyt genügte, um ein durch Elektrolytzusatz schon getrübtes Sol vollständig zu fällen. Da die Methode der Elektrolytkoagulation bekanntlich keine scharfen Resultate gibt, so erschien es nicht erforderlich, den Fällungsendpunkt bei den Hydrosolen 2, 10 und 25 in einer zweiten Versuchsserie nachträglich zu bestimmen.

Die nachstehenden Resultate sind daher untereinander vergleichbar.

Als Beispiel, wie im einzelnen bei allen Versuchen vorgegangen wurde, seien die folgenden Versuche besonders angeführt:

Sol 2:

Je 10 ccm Sol wurden bei den Versuchen verwendet.

1) NaCl 1/1 n.:

Bis 1,7 ccm Zusatz von NaCl: Sol bleibt klar.
Bei 1,8 ccm Zusatz von NaCl: Sol trübt sich.
Bei 1,9 ccm Zusatz von NaCl: Starke Trübung.

Der Beginn der Koagulation liegt also bei einem Zusatz von 1,8 ccm NaCl 1/1 n.

2) $NaNO_3$ 1/1 n.:

Bis 1,7 ccm Zusatz von $NaNO_3$ 1 1 n.: Keine Trübung.
Bei 1,8 ccm Zusatz von $NaNO_3$ 1 1 n.: Ganz minimale Trübung.
Bei 1,9 ccm Zusatz von $NaNO_3$ 1 1 n.: Zunehmende Trübung.
Bei 2 ccm Zusatz von $NaNO_3$ 1 1 n.: Vollkommene Fällung.

Der Koagulationsbeginn liegt bei einem Zusatz von 1,9 ccm 1/1 n. $NaNO_3$-Lösung.

3) HCl 1/10 n.:

Bis 3,2 ccm Zusatz von HCl 1 10 n.: Keine Trübung.
Bei 3,3 ccm Zusatz von HCl 1 10 n.: Leichte Trübung.
Bei 3,4 ccm Zusatz von HCl 1 10 n.: Starke Fällung.

Der Koagulationsbeginn liegt bei einem Zusatz von 3,3 ccm 1/10 n. HCl.

In nachstehender Tabelle sind die Resultate aller Versuche zusammengestellt:

Sol	Elektrolyt	Konzentration	Zugesetzte Menge in ccm	Milliäquivalent pro 10 ccm Lösung	Alkaligehalt von 10 ccm Sol in ccm 1/1 n. KOH
2	NaCl	1/1 n	1,8	1,8	0,333
„	$NaNO_3$	„	1,9	1,9	
„	$\frac{Na_2SO_4}{2}$	„	1,8	1,8	
„	$\frac{\text{Na-Citrat}}{3}$	„	2,3	2,3	
„	HCl	1/10 n	3,3	0,33	
„	$\frac{AlCl_3}{3}$	„	3,3	0,33	
„	$\frac{Al(NO_3)_3}{3}$	„	3,2	0,32	
„	$\frac{CaCl_2}{2}$	„	3,3	0,33	
„	$\frac{BaCl_2}{2}$	„	3,5	0,35	
„	$AgNO_3$	„	Beobachtung unmöglich infolge Bildung von Ag_2O		
10	NaCl	1/1 n	1,7	1,7	0,065
„	$NaNO_3$	„	1,5	1,5	
„	$\frac{Na_2SO_4}{2}$	„	1,7	1,7	
„	$\frac{\text{Na-Citrat}}{3}$	„	2	2	
„	HCl	1/10 n	0,7	0,07	
„	$\frac{AlCl_3}{3}$	„	0,7	0,07	
„	$\frac{Al(NO_3)_3}{3}$	„	0,75	0,075	
„	$\frac{CaCl_2}{2}$	„	0,75	0,075	
„	$\frac{BaCl_2}{2}$	„	0,65	0,065	
„	$AgNO_3$	„	Wie bei Sol 2		

Sol	Elektrolyt	Konzentration	Zugesetzte Menge in ccm	Milliäquivalent pro 10 ccm Lösung	Alkaligehalt von 10 ccm Sol in ccm 1/1 n. KOH
25	NaCl	1/5 n	1,7	0,34	0,026
„	$NaNO_3$	„	1,5	0,30	
„	$\frac{Na_2SO_4}{2}$	„	1,6	0,32	
„	$\frac{\text{Na-Citrat}}{3}$	„	2	0,40	
„	HCl	1/10 n	0,25	0,025	
„	$\frac{AlCl_3}{3}$	„	0,25	0,025	
„	$\frac{Al(NO_3)_3}{3}$	„	0,25	0,025	
„	$\frac{BaCl_2}{2}$	1/50 n	1,1	0,022	
„	$\frac{CaCl_2}{2}$	„	1,1	0,022	
„	$AgNO_3$	1/10 n	0,25	0,025	
50	NaCl	„	2,6	0,26	0,013
„	$NaNO_3$	„	2,8	0,28	
„	$\frac{\text{Na-Citrat}}{3}$	„	5,2	0,52	
„	$\frac{Na_2SO_4}{2}$	„	2,8	0,28	
„	HCl	1/100 n	1,35	0,0135	
„	$\frac{AlCl_3}{3}$	„	1,35	0,0135	
„	$\frac{Al(NO_3)_3}{3}$	„	1,4	0,0140	
„	$\frac{CaCl_2}{2}$	„	1,35	0,0135	
„	$\frac{BaCl_2}{2}$	„	1,30	0,0130	
„	$AgNO_3$	„	1,8	0,0180	

Sol	Elektrolyt	Konzentration	Zugesetzte Menge in ccm	Milliäquivalent pro 10 ccm Lösung	Alkaligehalt von 10 ccm Sol in ccm 1/1 n. KOH
100	$NaCl$	1/10 n	1,4	0,14	0,0064
„	$NaNO_3$	„	1,4	0,14	
„	$\frac{Na_2SO_4}{2}$	„	1,4	0,14	
„	$\frac{\text{Na-Citrat}}{3}$	„	5	0,50	
„	HCl	1/100 n	0,7	0,007	
„	$\frac{AlCl_3}{3}$	„	0,7	0,007	
„	$\frac{Al(NO_3)_3}{3}$	„	0,7	0,007	
„	$\frac{CaCl_2}{2}$	„	0,7	0,007	
„	$\frac{BaCl_2}{2}$	„	0,7	0,007	
„	$AgNO_3$	„	0,9	0,009	
200	$NaCl$	1/10 n	1,2	0,12	0,0032
„	$NaNO_3$	„	1,4	0,14	
„	$\frac{Na_2SO_4}{2}$	„	1,4	0,14	
„	$\frac{\text{Na-Citrat}}{3}$	„	4,4	0,44	
„	HCl	1/100 n	1	0,01	
„	$\frac{AlCl_3}{3}$	„	1	0,01	
„	$\frac{Al(NO_3)_3}{3}$	„	1	0,01	
„	$\frac{CaCl_2}{2}$	„	1	0,01	
„	$\frac{BaCl_2}{2}$	„	1	0,01	
„	$AgNO_3$	„	1,4	0,014	

Wie man sieht, ist die zur Koagulation erforderliche Menge Elektrolyt bei Chlorwasserstoffsäure, Aluminiumchlorid, Aluminiumnitrat, Bariumchlorid und Calciumchlorid annähernd stets der zur Peptisation der Zinnsäure gebrauchten Menge Kalilauge äquivalent.

Eine Ausnahme macht Sol 200, bei welchem relativ mehr fällende Elektrolytmengen gebraucht wurden. Die Sonderstellung dieses Hydrosols ist jedenfalls auf allzulanges Kochen bei der Peptisation zurückzuführen, wodurch Verunreinigungen aus dem Glase in das Sol gelangten, die dann als Schutzstoffe der Fällung entgegenwirkten [1]). Von Alkalisalzen wurden überall viel größere Mengen zur Ausfällung verbraucht als von Chlorwasserstoffsäure, Aluminiumchlorid, Calciumchlorid etc.

Es zeigte sich ferner in Übereinstimmung mit früheren Versuchen, daß die Alkalisalzfällungen reversibel sind. Die gefällte Zinnsäure löste sich nach dem Wegwaschen des Salzes wieder zum ursprünglichen Sol. Die Fällungen mit Salzsäure, Calciumchlorid etc. waren dagegen irreversibel in Übereinstimmung mit der von Zsigmondy [2]) aufgestellten Theorie.

Mit Sol 50 wurden noch einige Versuche angestellt, um zu prüfen, ob die nach Freundlich (l. c.) stark adsorbierbaren Kationen von Strychninnitrat und Fuchsin besonders kräftig fällend wirken. Die Versuche ergaben gerade das Gegenteil. Zur Ausfällung von 10 ccm Sol waren 7 ccm einer 0,01 n Strychninnitratlösung nötig.

Es ergibt sich aus den angestellten Versuchen zu-

1) Zsigmondy, Kolloidchemie 1912. 65.
2) Kolloidchemie 1912 p. 76 ff. u. 168.

nächst, daß die Fällungsregel für keine meiner Lösungen Gültigkeit hat, daß vielmehr die von Duclaux (l. c.) bei positivem Eisenoxydsol bezüglich der Anionen festgestellten Gesetzmäßigkeiten in gleicher Weise bei der Zinnsäure hinsichtlich der fällenden Kationen gelten. Wie bei Duclaux Cl′ und NO_3′-Ionen, nehmen bei der Zinnsäure die Ionen der Alkalimetalle eine Sonderstellung ein. Aber abgesehen von den Alkalisalzen, die mit Zinnsäure leichtlösliche Stannate bilden, sind die zur Fällung erforderlichen Mengen Elektrolyt einander annähernd äquivalent und gleichzeitig äquivalent dem im Sol enthaltenen Alkali, gleichgültig, ob die fällenden Kationen ein-, zwei- oder dreiwertig sind. Hieraus und aus der Tatsache, daß die fällenden Elektrolyte völlig in den Niederschlag gehen [1]), folgt ohne weiteres, daß die Entladung der Teilchen nicht auf Ionenadsorbtion sondern auf chemische Reaktionen zurückzuführen ist.

Man könnte nun mit Jordis [2]), Duclaux [3]) und Malfitano [4]) annehmen, daß die Sole gar nicht die Zinnsäure als solche enthalten, sondern hochmolekulare Komplexionen von Zinnsäuresalzen sind. Dagegen sprechen die von Zsigmondy [5]) angeführten Gründe. Vor allem ist die Theorie nicht allgemein genug, um die Eigentümlichkeiten der Sole mit wenig Alkali zu erklären. Man könnte etwa die Sole 2 und 10 als Stannatlösungen auffassen. Bei den Solen 50—200 ist

1) In der klaren Flüssigkeit über dem Niederschlage waren keine Ionen mehr nachweisbar.

2) Ber. d. phys. med. Societät, Erlangen 36, 43—107 (1907). Koll.-Zeitschr. 2, 1—7; 3, 1—27 (1908).

3) Journ. de Chim. Phys. 7, 405—446 (1909).

4) Kolloidchem. Beihefte 2, 142—212 (1910).

5) Kolloidchem. 1912, p. 75 und 76.

das nicht möglich, wie aus der Geringfügigkeit des osmotischen Druckes [1]), der Sichtbarkeit vieler Teilchen im Ultramikroskop, der Trennung der Teilchen von der intermicellaren Flüssigkeit durch Ultrafiltration folgt, Tatsachen, die eine viel gröbere Zerteilung beweisen, als bei echten Kristalloiden selbst hochmolekularer Stoffe vorausgesetzt werden kann. Wir haben es also hier mit elektrisch geladenen Ultramikronen zu tun, deren Reaktionen im wesentlichen dadurch erklärt werden können, daß Stannationen die Bildung der Ultramikronen bedingen.

VII. Die Goldzahlen der Hydrosole.

Daß Zinnsäure, insbesondere in salzsaurer Lösung als Schutzkolloid anzusehen ist, hat schon Zsigmondy gezeigt [2]).

Es war nun von Interesse, festzustellen, wie weit die Schutzwirkung der Zinnsäure mit Änderung des Gehaltes an Peptisationsmittel schwankt.

Die zu den Versuchen verwendete Goldlösung wurde nach den Angaben Zsigmondys [3]) hergestellt. Auch die Versuchsanordnung war dieselbe, wie sie der genannte Forscher [4]) zur Bestimmung der Goldzahlen angibt.

Die erhaltenen Resultate sind in nachstehender Tabelle aufgeführt:

---

1) pag. 40.
2) Zsigmondy, Kolloidchemie 1912, p. 168.
3) Zsigmondy, Zeitschr. f. anal. Chem. 1901. 711.
4) Zsigmondy, Zeitschr. f. anal. Chem. 1901. 698.

Sol	Peptisations-mittel	Goldzahl
2	KOH	25—30
10	„	34—78
10	NaOH	34—70
25	KOH	50—90
25	NaOH	50—100
50	KOH	50—90
100	„	100—180
200	„	150—200

Von den mit Natronlauge peptisierten Solen wurden nur die beiden in der Tabelle angegebenen untersucht, weil es sich zeigte, daß sie den mit Kalilauge erhaltenen Hydrosolen in der Schutzwirkung sehr nahe standen.

Aus den Versuchen ergab sich, daß die mit Alkali hergestellten Sole nur in geringem Maße die Fähigkeit besitzen, Goldlösungen gegen die fällende Wirkung von Chlornatrium zu schützen. Mit zunehmendem Alkaligehalte wird die Schutzwirkung der Zinnsäurehydrosole eine größere.

VIII. Schutzwirkung der Zinnsäure gegen Salzsäure.

Es wurde noch untersucht, welchen Schutz die Hydrosole gegenüber 20 %iger Salzsäure ausübten. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei den vorher beschriebenen Versuchen mit Chlornatrium, nur wurde

statt der 10%igen Kochsalzlösung eine 20%ige Salzsäure verwendet. Nötigenfalls wurden die Hydrosole verdünnt. Die Resultate sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

Sol	Peptisations-mittel	Verdünnung	Säure-goldzahl
2	KOH	1 : 10	5—10
10	„	1 : 10	0,8—1,5
25	„	1 : 100	0,1—0,2
50	„	„	0,02—0,1
100	„	„	0,01—0,1
200	„	„	0,001—0,005

Die Versuche zeigen, daß die Schutzwirkung der Hydrosole gegen Salzsäure eine außerordentlich hohe ist im Gegensatz zur Schutzwirkung gegen Chlornatrium. Während ferner bei Verwendung von Kochsalz die schützende Wirkung der Hydrosole mit steigendem Gehalt an Peptisationsmittel zunimmt, ist es hier gerade entgegengesetzt. Die Schutzwirkung gegen Chlorwasserstoffsäure nimmt mit steigendem Alkaligehalt immer mehr ab.

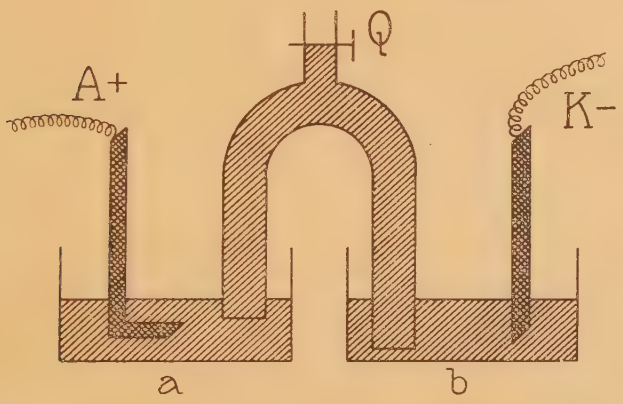
IX. Ueberführungsversuche.

In den nun folgenden Kapiteln werden einige Versuche beschrieben, die ein vorläufiger Schritt in ein bis jetzt noch fast unbekanntes Gebiet sein sollen.

Zsigmondy[1]) hat nachgewiesen, daß kolloide

1) Kolloid-Chem. 1912 p. 47.

Zinnsäure durch den elektrischen Strom überführt und an der Anode abgeschieden wird. Es war nun von Interesse, die Abhängigkeit der überführten Menge von dem Verhältnis zwischen Alkali und Zinnsäure bei den einzelnen Hydrosolen kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke sind die folgenden Versuche ausgeführt worden. Sie wurden in dem nachstehend skizzierten Apparat angestellt, da Apparate mit Membranen sowie auch die für Überführungsbestimmungen sonst üblichen Apparate aus verschiedenen Gründen nicht vorteilhaft zu verwenden waren [1]).



Die Glasschalen a und b wurden mit dem betreffenden Sol gefüllt und zwar beide mit genau ge-

1) Die Zinnsäure durchwandert selbst im Potentialgefälle nicht die Membranen. Apparate, wie sie z. B. in Ostwald-Luthers physikal. chem. Messungen beschrieben sind, würden entweder wegen zu hohen Widerstandes oder wegen zu großer Elektrolytempfindlichkeit bei der kolloiden Zinnsäure nicht verwendbar sein.

wogenen Mengen. Dann wurden die beiden Platinelektroden A und K in die Schalen eingeführt. Hierauf senkt man das U-Rohr in die beiden Räume und stellt beide annähernd gleich hoch. Die Kathodenflüssigkeit verarmt in ihren oberen Schichten sehr bald an Zinnsäure. Es muß vermieden werden, daß diese verdünntere Flüssigkeit im Heber emporsteigt. Deshalb verlängert man den Kathodenschenkel zweckmäßig wie aus der Zeichnung ersichtlich ist. Oben endigt das Rohr in eine mit Gummischlauch versehene Röhre. An dem Gummischlauch ist ein Quetschhahn Q angebracht. Nachdem man das Rohr in die Flüssigkeit getaucht hat, saugt man dasselbe voll und schließt es durch den Hahn. In den Stromkreis wird außerdem ein Silbervoltameter eingeschaltet. Die Stromspannung betrug bei den Hydrosolen 10 bis 200 220 Volt, beim Hydrosol 2 70 Volt.

Nach dem Schließen des Stromes traten folgende Erscheinungen auf:

An beiden Elektroden machte sich eine unbedeutende Gasentwicklung bemerkbar. An der Anode schied sich bereits nach einigen Minuten die Zinnsäure in Form einer dicken Gallerte ab und zwar bildete diese anfangs einen kleinen runden Flecken auf der Anode. Bei den Hydrosolen 100 und 200, die nur eine sehr geringe Leitfähigkeit besitzen, wurde der Versuch eine Stunde und 20 Minuten lang fortgesetzt, bei den Solen 25 und 50 eine Stunde, bei Sol 10 45 Minuten und bei Sol 2 30 Minuten. Während der Elektrolyse verdünnte sich, wie bereits erwähnt, das Sol im Kathodenraum und wurde im Anodenraum konzentrierter.

Nach Unterbrechung des Stromes öffnete ich den

Quetschhahn und ließ die im U-Rohr befindliche Flüssigkeit in die beiden Schalen ausfließen.

Die abgeschiedene Zinnsäure löste sich bei den Hydrosolen mit viel Peptisationsmittel ganz oder teilweise wieder auf. Bei den Solen 2, 10 und 25 konnte dies schon äußerlich wahrgenommen werden. Die im Anoden- und Kathodenraume nach dem Stromdurchgang enthaltene Zinnsäure wurde quantitativ bestimmt, ebenso die abgeschiedene Menge Silber im Silbervoltameter.

Berechnung der überführten Menge Zinnsäure.

Bei den vorliegenden Versuchen sind einige Fehlerquellen zu berücksichtigen. So blieb immer etwas Zinnsäure im U-Rohr hängen, außerdem verspritzte natürlich auch ein geringer Teil Flüssigkeit infolge der Gasentwicklung während des Versuches, ferner änderte sich das spezifische Gewicht der Sole durch Überführung von Zinnsäure in den Anodenraum. Diese Fehler sind jedoch so unbedeutend, daß sie vernachläßigt werden können. Dagegen ist der durch Verdunstung des Wassers sich ergebende Fehler etwas beträchtlicher und mußte daher berücksichtigt werden.

Die Konzentrationszunahme im Anodenraum wurde nach folgender Formel berechnet:

$$z = n_\omega - \left(A_\omega + \frac{a}{2}\right) \cdot G_\alpha .$$

Dabei bedeuten:

n_ω = Gesamtgewicht der Zinnsäure nach dem Versuche im Anodenraum.

A_ω = Gewicht des Sols nach dem Versuche.

a = Gesamtgewichtsverlust des Sols im Anodenraum.
G_α = Gehalt des ursprünglichen Sols an SnO_2 in Grammen.

Die Konzentrationsabnahme im Kathodenraum wurde folgendermaßen berechnet:

$$a = \left(K_\omega + \frac{a}{2}\right) \cdot G_\alpha - n_\omega.$$

In dieser Formel bedeutet:
K_ω = Gewicht des Sols nach dem Versuch.
a = Gesamtgewichtsverlust nach dem Versuch.
n_ω = Gewicht der Zinnsäure nach dem Versuch.
G_α = dem G_α des Anodenraumes.

Unter Anwendung dieser Korrektionen wurden die folgenden annähernd übereinstimmenden Werte berechnet. Als Beispiel teile ich hier nur für einen Versuch alle Werte mit, im übrigen nur die Endresultate.

Hydrosol 200.

1. Versuch.

a) Anodenraum:

n_ω = 0,5404 gr SnO_2
A_ω = 72,49 gr Sol
a = 1,07 gr
G_α = 0,005 gr SnO_2

$$z = n_\omega - \left(A_\omega + \frac{a}{2}\right) \cdot G_\alpha.$$

$$= 0{,}5404 - (72{,}49 + 0{,}535) \,.\, 0{,}005$$
$$= 0{,}5404 - 0{,}3652$$
$$= 0{,}1752 \text{ gr } SnO_2.$$

Im Voltameter abgeschiedenes Silber: 0,0072 gr. 0,0072 gr Ag entsprechen 0,1752 gr SnO_2, dann entspricht 1 gr Ag: 24,33 gr SnO_2.

b) Kathodenraum:

$K_\omega = 76{,}84$ gr Sol.

$a = 1{,}07$ gr

$n_\omega = 0{,}2110$ gr SnO_2

$G_\alpha = 0{,}005$ gr SnO_2.

$$\alpha = \left(K_\omega + \frac{a}{2}\right) \cdot G_\alpha - n_\omega.$$

$$= (76{,}84 + 0{,}54) \,.\, 0{,}005 - 0{,}2110$$

$$= 77{,}38 \,.\, 0{,}005 - 0{,}2110$$

$$= 0{,}3869 - 0{,}2110$$

$$= 0{,}1759 \text{ gr } SnO_2$$

1 gr Ag entspricht dann: 24,43 gr SnO_2.

Die Endresultate der sämtlichen übrigen Versuche finden sich in nachstehender Tabelle:

Hydrosol	Versuch Nr.	Anode	Kathode
200	I.	24,33	24,43 gr SnO_2 auf 1 gr Ag.
200	II.	24,27	24,66 „ „ „ 1 „ „
100	I.	17,24	17,64 „ „ „ 1 „ „
100	II.	16,82	17,37 „ „ „ 1 „ „
50	I.	14,09	13,96 „ „ „ 1 „ „
50	II.	14,21	13,79 „ „ „ 1 „ „
25	I.	8,93	9,16 „ „ „ 1 „ „
25	II.	9,39	9,53 „ „ „ 1 „ „
10	I.	2,14	2,04 „ „ „ 1 „ „
10	II.	1,84	1,71 „ „ „ 1 „ „
2	I.	0,31	0,26 „ „ „ 1 „ „
2	II.	0,38	0,39 „ „ „ 1 „ „

Die Versuche ergaben, daß, je mehr Zinnsäure überführt wird, umso weniger Alkali im Sol vorhanden

ist. Der Elektrizitätstransport bei Kolloiden verteilt sich nach Duclaux (l. c.) auf die „Micelle“ d. h. die das Ultrafiltrat nicht passierenden Ionen- und Kolloidteilchen und die intermicellare Flüssigkeit. Um eine ungefähre Vorstellung von dem Anteil dieser Faktoren am Elektrizitätstransport zu erhalten, wurden die folgenden Leitfähigkeitsmessungen der Hydrosole und der Ultrafiltrate ausgeführt.

Vorher wurde jedoch bei Sol 200 noch in zwei Proben die Menge der an den Platinblechen abgeschiedenen Zinnsäure bestimmt. Es zeigte sich jedoch, daß dieselbe so schwer von der sie umgebenden Flüssigkeit zu trennen war, daß keine übereinstimmenden Resultate zu erhalten waren. Eine dem elektrochemischen Aequivalent der Kristalloidionen analoge Größe konnte daher nicht festgestellt werden. 1 gr Silber entsprach beim ersten Versuch 9,35 gr SnO_2, beim zweiten Versuch dagegen 16,32 gr SnO_2.

X. Leitfähigkeitsmessungen der Hydrosole.

Die Leitfähigkeit der Hydrosole und zinnsäurefreien Ultrafiltrate wurde nach der Kohlrausch'schen Methode unter Anwendung der Walzenbrücke und des Telephons bestimmt. Die elektrolytische Zelle enthielt zwei runde Platinelektroden von 3 cm Durchmesser und 1 cm Abstand. Die folgenden Tabellen geben die Resultate wieder. Die Widerstandskapazität des Gefäßes beträgt 0,1722.

a) Leitfähigkeit der Hydrosole.

Hydrosol	Ω	a mm	K
200	1000	379	
200	500	235	$105{,}3.10^{-6}$
200	300	155	
100	1000	257	
100	500	147	$59{,}4.10^{-6}$
100	300	94	
50	1000	330	
50	500	197	$84{,}3.10^{-6}$
50	200	89	
25	1000	465	
25	500	304	150.10^{-6}
25	300	207	
10	1000	731	
10	500	573	$462{,}9.10^{-6}$
10	300	444	
2	1000	976	
2	500	934	$5218{,}1.10^{-6}$
2	300	894	
2	10	215	

b) Leitfähigkeit der Ultrafiltrate.

200	1000	277	
200	500	161	$75{,}3.10^{-6}$
200	300	104	

Hydrosol	Ω	a mm	K
100	1000	235	
100	500	133	$52{,}1.10^{-6}$
100	300	84	
50	1000	288	
50	500	167	$69{,}2.10^{-6}$
50	200	74	

Die Leitfähigkeit der Ultrafiltrate der Hydrosole 25, 10 und 2 konnte nicht gemessen werden, da diese Hydrosole ganz oder teilweise durch die Kollodiumfilter hindurchgehen.

Zusammenstellung der gesamten Resultate.

Hydrosol	K des Sols	K des Ultrafiltrats
200	$105{,}3.10^{-6}$	$75{,}3.10^{-6}$
100	$59{,}4.10^{-6}$	$52{,}1.10^{-6}$
50	$84{,}3.10^{-6}$	$69{,}2.10^{-6}$
25	$150{,}0.10^{-6}$	—
10	$462{,}9.10^{-6}$	—
2	$5218{,}1.10^{-6}$	—

Gewöhnliches destilliertes Wasser, welches durch eine Kollodiummembran filtriert wurde, ergab den Wert: $K = 8{,}1.10^{-6}$; sogenanntes Leitfähigkeitswasser, in derselben Weise behandelt, den Wert: $K = 6.10^{-6}$. Un-

filtriertes Leitfähigkeitswasser, das durch Kochen möglichst von Kohlendioxyd befreit worden war, ergab: $K = 2.2.10^{-6}$.

Wie man sieht, ist die Leitfähigkeit der Ultrafiltrate relativ groß. Der Elektrizitätstransport ist also in erster Linie auf die intermicellare Flüssigkeit zurückzuführen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß bei der Ultrafiltration (Absaugen mit der Wasserstrahlpumpe und Anwendung offener Nutschen) die Kohlensäure der Luft nicht ausgeschlossen wurde und daß die Kollodiumfilter zuweilen etwas Salpetersäure an die Flüssigkeit abgeben, wodurch die Leitfähigkeit natürlich erhöht wird. Auch bei Messung des osmotischen Druckes sind diese Fehlerquellen in Betracht zu ziehen. Um daher den Anteil der intermicellaren Flüssigkeit am Elektrizitätstransport genau festzustellen, müssen bei späteren Versuchen diese Fehlerquellen vermieden oder ermittelt werden.

XI. Bestimmung des osmotischen Druckes.

Zur Messung des osmotischen Druckes diente das Duclauxsche Osmometer[1]).

Allerdings konnte nur der osmotische Druck der Sole 200, 100 und 50 gegen ihre Ultrafiltrate bestimmt werden, da ja die anderen Lösungen teilweise oder vollständig durch die Kollodiummembranen diffundierten.

Diese Versuche lieferten jedoch keine guten Resultate. Wohl war zu Beginn des Versuches ein Ansteigen der Flüssigkeit festzustellen, aber schon nach

1) Vgl. Zsigmondy, Kolloidchemie 1912 p. 35.

etwa 10 Stunden sank die Flüssigkeit wieder und nach Verlauf von weiteren 3—4 Stunden war überhaupt kein meßbarer Druck mehr zu beobachten. Das Filtrat erwies sich nach diesem Versuch als zinnsäurehaltig, während es doch vorher vollkommen frei von Zinnsäure gewesen ist. Die höchste Steigung bei diesen Versuchen betrug bei Sol 200 15 mm, bei Sol 100 36 mm und bei Sol 50 60 mm.

Es wurde nun an Stelle des Ultrafiltrates reines destilliertes Wasser genommen, welches vorher durch Auskochen von Kohlensäure befreit war. Dem Wasser wurde die dem Alkali des betreffenden Sols aequivalente Menge Normalkalilauge zugesetzt. Während bei den zuerst beschriebenen Versuchen ein sehr rascher Anstieg der Flüssigkeitssäule stattfand, verlief er hier sehr langsam. Nach etwa zwei Tagen stieg die Flüssigkeitssäule nicht mehr und hielt sich ca. 3—4 Wochen lang auf diesem Niveau, ohne zu sinken. Die hier gemessenen Drucke betrugen:

Bei Sol 200: 15 mm
„ „ 100: 30 „
„ „ 50: 62 „

Daß es sich dabei um Gleichgewichte handelte, ergab sich bei wiederholten Versuchen, einen Teil der Flüssigkeit unter Druck abzufiltrieren. Nach Wiederherstellung des Atmosphärendrucks stieg die Flüssigkeitssäule auf die ursprüngliche Höhe.

XII. Vorläufige Untersuchungen über die Viscosität und die Oberflächenspannung der Hydrosole.

Ob wesentliche Unterschiede in Bezug auf die Viscosität bei den einzelnen von mir hergestellten Hydrosolen vorhanden waren, wurde mit dem Ostwaldschen Viscosimeter geprüft [1]). Bei einer Temperatur von 20° C. wurde die Zeit festgestellt, welche die zwischen den beiden Marken des Apparates befindliche Flüssigkeit benötigt, um die Kapillare des Apparates zu durchfließen [2]).

Die einzelnen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt und man ersieht daraus, daß die Viscosität der wenig Alkali enthaltenden Hydrosole etwas größer ist als die der an Alkali reicheren, deren Viscosität sich kaum von derjenigen des Wassers unterscheidet.

Bei Sol	Die zum Durchfließen der Kapillare erforderliche Zeit betrug:
200	1 Minute 44 Sekunden
100	1 Minute 44 Sekunden
50	1 Minute 43 Sekunden
25	1 Minute 34 Sekunden
10	1 Minute 32 Sekunden
2	1 Minute 32 Sekunden
Destilliertes Wasser	1 Minute 32 Sekunden

1) Vgl. Ostwald-Luther, Phys.-Chem. Messungen. 3. Aufl. Leipzig 1910, p. 232.

2) Die spezifischen Gewichte der Sole, welche hierbei in Betracht zu ziehen sind, wurden mit dem Pyknometer bei 15° C. bezogen auf Wasser von 15° C. bestimmt. Es waren die folgenden: Sol 200: 1,0024; Sol 100: 1,0022; Sol 50: 1,0018; Sol 25: 1,0018; Sol 10: 1,0016; Sol 2: 1,0016.

Die Oberflächenspannung wurde mit dem Stalagmometer nach Traube für medizinische Zwecke (bezogen von Fritz Köhler, Leipzig) geprüft. Zahlreiche Versuche ergaben bei den Solen 200, 100, 50 und 25 je 41 Tropfen, bei den Solen 10 und 2 je 42 Tropfen. Für reines destilliertes Wasser wurden ebenfalls 42 Tropfen bestimmt.

Obgleich also bei den einzelnen Hydrosolen enorme Unterschiede in Bezug auf Stabilität. Ultrafiltrierbarkeit etc. bestehen, und obgleich das Sol 2 sich Elektrolytlösungen, Sol 200 sich Suspensionen nähert, ergibt die Bestimmung der Oberflächenspannung keinerlei merkliche Verschiedenheit von derjenigen des Wassers. Das ist insofern bemerkenswert, als manche Forscher geneigt sind, Hydrosole, welche nicht oberflächenaktiv sind, den Suspensionen beizuzählen.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit ergab:

I. Die Hydrosole mit wenig Peptisationsmittel, 200, 100 und 50, waren getrübt, was auf das Vorhandensein gröberer Teilchen zurückzuführen ist, wie die Ultrafiltration und die ultramikroskopische Untersuchung der Hydrosole ergaben. Sie zeigten im Ultraapparat einen sehr hellen Lichtkegel und ihr Ultrafiltrat war vollständig frei von Zinnsäure und Alkali.

Die Hydrosole 25, 10 und 2 waren vollkommen klar. Sie ließen im Ultramikroskop einen äußerst schwachen Lichtkegel erkennen und ihr Ultrafiltrat enthielt Zinnsäure und Alkali in wachsender Menge mit steigendem Gehalt an Peptisationsmittel.

II. Mit zunehmendem Alter näherte sich das Gel der a-Zinnsäure immer mehr demjenigen der b-Säure.

III. Beim Eintrocknen der Hydrosole bildeten sich Gallerten mit Ausnahme von Sol 2. Nach ihrem Verhalten beim Eintrocknen sind die vorliegenden Kolloide abgesehen vom Sol 2 irreversible. Die Gallerten lösten sich im frischen Zustande in Wasser wieder zum ursprünglichen Sol. Die getrockneten Gallerten waren hingegen in Wasser unlöslich, jedoch in Salzsäure löslich.

IV. Bei der Ausfällung der Hydrosole durch Elektrolyte zeigte sich, daß die Mengen Elektrolyt bei HCl, $AlCl_3$, $Al(NO_3)_3$, $CaCl_2$, $BaCl_2$ annähernd stets der zur Peptisation der Zinnsäure verbrauchten Menge Kalilauge aequivalent waren, mit Ausnahme von Sol 200. Die Fällungen mit den oben genannten Elektrolyten waren irreversible. Von Alkalisalzen wurden überall viel größere Mengen zur Ausfällung verbraucht als von HCl, $AlCl_3$ etc. Die Alkalisalzfällungen waren reversibel. Es ergab sich ferner, daß die Schulze-Hardysche Fällungsregel für die vorliegenden Zinnsäuresole keine Gültigkeit hatte.

V. Die Bestimmung der Goldzahlen zeigte, daß die Sole nur in geringem Maße fähig sind, Gold gegen die Fällung durch Chlornatrium zu schützen. Die Schutzwirkung nimmt mit steigendem Gehalt an Peptisationsmittel zu. Im Gegensatz hierzu ist die Schutzwirkung der Hydrosole gegen Salzsäure eine sehr hohe und nimmt mit steigendem Alkaligehalt ab.

VI. Die Untersuchung der Überführung lehrte, daß umsomehr Zinnsäure mit dem Strom transportiert wurde, je weniger Alkali im Sol enthalten war.

VII. Die Leitfähigkeit der Ultrafiltrate war eine relativ große, was wohl auf Verunreinigungen (CO_2, HNO_3 aus dem Kollodiumfilter etc.) zurückzuführen ist.

VIII. Der osmotische Druck konnte bei Hydrosol 200, 100 und 50 ermittelt werden und zwar gegen reines destilliertes, kohlensäurefreies Wasser, welches mit der dem Alkaligehalt des betreffenden Sols aequivalenten Menge Normalkalilauge versetzt war.

IX. Die Untersuchungen über Viscosität und Oberflächenspannung ergaben, daß die Viscosität der wenig Alkali enthaltenden Hydrosole etwas größer ist als die der alkalireicheren, während die Viscosität der letzteren sich von derjenigen des Wassers fast gar nicht unterscheidet. Die Bestimmung der Oberflächenspannung zeigte keinerlei merkliche Verschiedenheit von derjenigen des Wassers, trotz der großen Unterschiede der Hydrosole in Bezug auf Stabilität etc.

Lebenslauf.

Am 31. August 1887 wurde ich, Adam Paul Erich Heinz, evangelischer Konfession, als Sohn des Fabrikbesitzers Robert Heinz und seiner Ehefrau Hedwig, geb. Heinz, zu Alexanderhütte (Bayern) geboren.

Nach 4jährigem Besuch der heimatlichen Volksschule trat ich im September 1898 in die Kgl. Realschule zu Kronach ein, die ich im Juli 1904 mit dem Einjährigen-Zeugnis verließ. Im September 1904 trat ich in das Kgl. Realgymnasium Nürnberg ein und verließ dasselbe, nach vorübergehendem Besuch des Kgl. Realgymnasiums Augsburg, im Juli 1907 mit dem Zeugnis der Reife.

Vom W.-S. 1907/08 ab widmete ich mich an der Universität München dem Studium der Naturwissenschaften und der Medizin. Ich entschied' mich dann später für das Spezialstudium der Chemie. Im S.-S. 1910 bezog ich die Universität Erlangen, kehrte aber im W.-S. 1910/11 nach München zurück und ließ mich in der chemischen Abteilung der Technischen Hochschule München inscribieren. Im gleichen Semester bestand ich im Laboratorium des Herrn Professor Dr. G. Schultz das chemische Verbandsexamen in allen Teilen. Im S.-S. 1911 bezog ich die Universität Göttingen und begann auf Anraten des Herrn Prof. Dr. R. Zsigmondy

im Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen vorliegende Arbeit. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Dozenten:

a) Universität München:
v. Baeyer, Frank, v. Göbel, v. Hertwig, Hofmann, Mollier, Paul, Piloty, Röntgen, Rückert, Wasserrab.

b) Universität Erlangen:
Busch, Fischer, Gutbier.

c) Technische Hochschule München:
Schultz.

d) Universität Göttingen:
Fischer, Koch, Riecke, Tammann, Zsigmondy.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu stetem Dank verpflichtet.